

**Коржуев М.А.**



Коржуев М.А.

Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН, Ленинский просп., 49,  
Москва, 119991, Российская Федерация

## **ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОСТРУКТУРЫ. ЗА И ПРОТИВ**

*Определены пределы роста параметров добротности  $Z$  и мощности  $W$  термоэлектрических материалов (ТЭМ) при нано-структурировании. Показано, что параметры  $Z$  и  $W$  наноструктур (НС) изменяются за счет переходов  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  и  $\lambda_e \rightarrow a$  в ТЭМ ( $a$  – межатомное расстояние,  $\lambda_{ph}$  и  $\lambda_e$  – средняя длина свободного пробега фононов и электронов в образцах). Обнаружено, что в интервале  $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2-3$  переход  $\lambda_e \rightarrow a$  может быть использован для одновременного увеличения  $Z$  и  $W$  ТЭМ. Установлено, что НС ТЭМ с параметрами  $Z$  и  $W$ , увеличенными одновременно, могут эффективно работать в режиме максимальной мощности в силовых термоэлектрических преобразователях энергии. Выявлены также некоторые отрицательные характеристики НС ТЭМ. Это – рассогласование параметров  $Z$  и  $W$  ТЭМ по оптимальной концентрации носителей тока, повышение электрических и тепловых сопротивлений контактов, а также развитие диффузионной неустойчивости образцов при высоких температурах  $T > T_T \sim 0.5 T_m \sim 400 - 500$  К. ( $T_T$  и  $T_m$  – температуры Таммана и плавления материалов).*

**Ключевые слова:** термоэлектричество, добротность  $Z$  и мощность  $W$ , наноструктуры (НС).

*The limits for increase in the figure of merit  $Z$  and power  $W$  of thermoelectric materials (TEM) at nanostructurization are determined. It is shown that parameters  $Z$  and  $W$  of nanostructures (NS) vary due to the transitions  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  and  $\lambda_e \rightarrow a$  in TEM. ( $a$  is interatomic distance,  $\lambda_{ph}$  and  $\lambda_e$  are average mean free paths of phonons and electrons in the samples). It is found out that in the range  $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2-3$  the transition  $\lambda_e \rightarrow a$  can be used for a simultaneous increase in the  $Z$  and  $W$  of TEM. It is established that NS TEM with the simultaneously increased parameters  $Z$  and  $W$  can effectively work in maximum power mode in thermoelectric power converters. Some negative characteristics of NS TEM are also revealed. It is optimal carrier concentration mismatch of TEM parameters  $Z$  and  $W$ , increase in the electrical and thermal contact resistances, as well as development of diffusion instability of samples at high temperatures  $T > T_T \sim 0.5 T_m \sim 400 - 500$  K. ( $T_T$  is the Tammann temperature and  $T_m$  is material melting temperature).*

**Key words:** thermoelectricity, figure of merit  $Z$  and power  $W$ , nano-structures (NS).

### **Введение**

В настоящее время многие исследователи изучают свойства наноразмерных частиц вещества ( $x \sim 10^{-9}$  м), а также образуемых на их основе объемных гетерогенных наноструктур (НС) с малым периодом идентичности  $x = 1 - 100$  нм [1]. Найдено, что свойства таких НС могут существенно отличаться от свойств однородных кристаллических материалов, что связывается

обычно с действием поверхностных и (или) квантоворазмерных эффектов [2]. Так, для ряда НС термоэлектрических материалов (ТЭМ) наблюдался существенный рост параметров термоэлектрической добротности  $Z = W/\kappa$  (до 5 раз и более) и мощности  $W = \alpha^2 \sigma$  (до 1.5 – 2 раз) при комнатной температуре (табл. 1). Здесь  $\alpha$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  и  $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$  – удельные электропроводность и теплопроводность,  $\kappa_L$  и  $\kappa_e$  – решеточная и электронная составляющие теплопроводности [3-4]. Как известно, максимальные значения добротности ТЭМ

$$Z_{\max} \sim W_{\max} \kappa_p^{-1} \sim Nm_d^{3/2} \mu T^{3/2} e^r \kappa_p^{-1} \quad (1)$$

достигаются при температурах  $T_{\max} = E_g/bk_0$ , которые определяются появлением собственной проводимости в образцах. Здесь  $N$  – число эквивалентных экстремумов в зоне проводимости (валентной),  $m_d$  – эффективная масса плотности состояний в отдельном экстремуме,  $\mu = \sigma/(en(p))$  – подвижность,  $e$  – элементарный заряд,  $n(p)$  – концентрация электронов (дырок) в образцах,  $T$  – абсолютная температура,  $r$  – параметр рассеяния,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $k_0$  – постоянная Больцмана,  $b = 5 - 10$  – коэффициент, значение которого изменяется в зависимости от соотношения подвижностей электронов и дырок  $a = \mu_e/\mu_p$  в образцах [3-4]. Обычно полагают, что при переходе «кристалл  $\rightarrow$  НС» зонная структура ТЭМ не меняется ( $N, m_d \sim \text{const}$ ) [1]. При этом рост  $Z_{\max}$  НС ТЭМ объясняется уменьшением  $\kappa_L$  и ростом  $r$ , связанными с дополнительным рассеянием фононов и электронов (дырок) на неоднородностях с  $x = 1 - 100$  нм (табл. 1) [1, 2].

Исследование НС ТЭМ является новым, перспективным направлением современного материаловедения. При этом, наряду с очевидными преимуществами НС ТЭМ, выявлены также и некоторые их существенные недостатки. Так, рост  $Z$  образцов, как правило, сопровождается снижением  $\sigma$  и  $W$ , что затрудняет использование НС ТЭМ в силовых термоэлектрических преобразователях (ТЭП) (генераторах (ТЭГ), охладителях (ТЭО), нагревателях (ТЭН)), работающих в режиме максимальной мощности [1]. Кроме того, для НС ТЭМ характерны также сложность получения, дороговизна, токсичность и пониженная воспроизводимость характеристик [5]. Существенным недостатком НС является их неустойчивость (морфологическая, диффузионная, химическая), проявляющаяся в процессе изготовления, хранения и эксплуатации образцов [1, 2]. Наконец, при установке НС в ТЭП возникают дополнительные проблемы, связанные с оптимизацией материалов и коммутацией ветвей [1-6]. Цель настоящей работы состоит в анализе преимуществ и недостатков НС ТЭМ, а также в определении ближайших перспектив их использования в ТЭП.

## 1. Получение и свойства НС ТЭМ

### 1.1. Образование фазы фононное стекло-электронный кристалл

Объемные НС ТЭМ получали различными методами, которые условно можно подразделить на «искусственные» и «естественные» (табл. 1) [5-14]. В первом случае необходимые периоды идентичности  $x$  в образцах задавали с помощью дополнительных технологических операций (измельчение с последующим спеканием, напыление и эпитаксиальное наращивание нанослоев, введение «квантовых точек», облучение и др.) (табл. 1) [5, 7-9]. Во втором случае (более дешевом и перспективном) наноподобные структуры ТЭМ получались «спонтанно», в результате «самоорганизации» исходно однородных, неравновесных образцов, при различных фазовых переходах (распад пересыщенных твердых растворов, сверхструктурные переходы, легирование и самолегирование неупорядоченных фаз и др.) (табл. 1) [6, 10-14].

Таблица 1

Изменение свойств кристаллических образцов при “искусственном”  
и “естественном” наноструктурировании ТЭМ различными методами

Метод получения НС	“Искусственный”				“Естественный”				
	Введение «квантовых точек» [7]	Напыление сверх-решеток [8]	Измельчение в мельнице и прессование [5]	Сверхбыстрое охлаждение и прессование [9]	Спиродальный распад наночастицы PbS (3 – 5 нм) [10] <sup>a</sup>	Легирование паразитической фазы (T <sub>c</sub> > 630 – 700 К) [6] <sup>a</sup>	Легирование паразитической фазы (T <sub>c</sub> > 630 – 700 К) [6] <sup>a</sup>	Переход в суперпроводящую фазу (T > 413 К) [11-13]	Кристаллизация сверх-решеток [14]
Образец	PbTe/PbSeTe	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Bi <sub>0.3</sub> Sb <sub>1.7</sub> Te <sub>3</sub>	Bi <sub>0.52</sub> Sb <sub>1.48</sub> Te <sub>3</sub>	(PbTe) <sub>0.92</sub> (PbS) <sub>0.08</sub>	GeTe<5%Bi>	GeTe<5%Bi>	Cu <sub>1.99</sub> Se	GeBi <sub>4</sub> Te <sub>7</sub>
x, нм	10	16	10/(100-300)*	10 <sup>4</sup> /10 <sup>3</sup> *	10-20	~ 1.2 <sup>d</sup>	~ 0.9 <sup>d</sup>	~ 0.6 <sup>e</sup>	2.4
T, К	300	300	300	300	650	800→750	800→750	700	300
$\bar{\lambda}_e/a$	9.2→8.6**	8.8→6.4**	8.8→6.2**	9.2→6.0**	10→7.5**	3→2**	3→2**	0.9**	14**
$\lambda_{ph}/a$	6.0→1.2**	3.3→1.03**	1.5→1.7**	2.5→1.7**	4.0→1.8**	3→1.1**	3→1**	1**	~1.4**
$\alpha$ , мкВ/К	-300→-330**	250→261**	196→213	230→250	-200→(-200)**	140→200	140→200	240	-160
$\sigma$ , См/см	300→290**	810→590**	810→580	850→550	400→(300)**	2000→750	2000→1000	190	500
$\kappa$ , Вт/(м·К)	2.5→0.6	1.45→0.6	0.94→0.82	1.36→0.9	1.1→0.5	4.5→1.8	4.5→~2.3	1.0	0.8
$W$ , Вт/(см·К)	28→32	51→40	31→26	45→34	16→12	39→27	39→40	1.1	12.8**
Z·10 <sup>3</sup> , 1/К	~1.1→5.3	~3.5→6.7	~3.1→3.2	~3.3→3.7	1.4→2.3	0.9→1.7	0.9→1.7	1.1	1.6**
Фаза ФСЭК	+	+	-	-	-	+	+	Стекло	-

\* – до/после прессования; \*\* – оценки настоящей работы; <sup>a</sup> – сравнение с PbTe; <sup>b</sup> – сравнение с GeTe; <sup>c</sup> – (AgSbTe<sub>2</sub>)<sub>0.1</sub>(GeTe)<sub>0.9</sub>; <sup>d</sup> – среднее расстояние между атомами примеси; <sup>e</sup> – среднее расстояние между атомами меди расплавленной подрешетки.

Во всех случаях, ближайшей целью исследователей было получение на основе ТЭМ фазы «фононное стекло-электронный кристалл» (ФСЭК) (табл. 1) [2]. ФСЭК является частично разупорядоченной фазой ТЭМ, которая характеризуется низкой теплопроводностью  $\kappa_L$ , свойственной аморфным материалам, и высокой электропроводностью  $\sigma$ , свойственной кристаллам [1, 2]. В результате при переходе «кристалл  $\rightarrow$  ФСЭК» может наблюдаться значительный рост параметра  $Z$  ТЭМ [1]. Возможность образования фазы ФСЭК в ТЭМ связана с различием средних длин свободного пробега фононов и электронов в кристаллах:

$$\lambda_{ph} = 3\kappa_{ph} / CV \quad (2)$$

и

$$\lambda_e = v\tau = (2E_F / m_d)^{1/2} m_c \mu / e = \hbar(3\pi^2 n / N^2)^{1/3} \mu / e, \quad (3)$$

где  $C = C_{mol} d / M$  – теплоемкость единицы объема,  $C_{mol}$  – молярная теплоемкость,  $d$  – плотность,  $M$  – молекулярная масса,  $V$  – скорость звука,  $v$  и  $\tau = \tau_0 E^{r-1/2}$  – скорость и среднее по энергии  $E$  время релаксации электронов или дырок,  $r$  – параметр рассеяния,  $\tau_0$  – не зависящий от энергии множитель,  $E_F$  – энергия Ферми,  $e$  – элементарный заряд,  $\mu$  – подвижность носителей тока,  $N = m_d / m_c$  – число экстремумов в зоне,  $m_c$  и  $m_d$  – эффективные массы проводимости и плотности состояний электронов (дырок) в образцах [15, 16]. Обычно для кристаллических полупроводников имеем:  $a \ll \lambda_{ph} \ll \lambda_e$  (здесь  $a \sim 0.3$  нм – межатомное расстояние) (3, рис. 1) [16]. Однако кристаллические ТЭМ отбирались среди полупроводниковых материалов по критерию  $Z_{max}$  (1). Поэтому они отличаются низкими значениями  $\kappa_p$  и большими  $N$ , что согласно (1) и (2), определяет низкие значения  $\lambda_{ph}$  и  $\lambda_e$  в образцах (рис. 1) [15-19]. Таким образом, ТЭМ оказываются ближе к переходам  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  и  $\lambda_e \rightarrow a$ , чем обычные полупроводниковые материалы, что облегчает образование фазы ФСЭК в образцах [16]. Поскольку переход  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  в ТЭМ обычно завершается быстрее, чем переход  $\lambda_e \rightarrow a$ , в интервале

$$a = \lambda_{ph} < \lambda_e \quad (4)$$

оказывается возможным образование фазы ФСЭК (5, 6, рис. 1) [16].

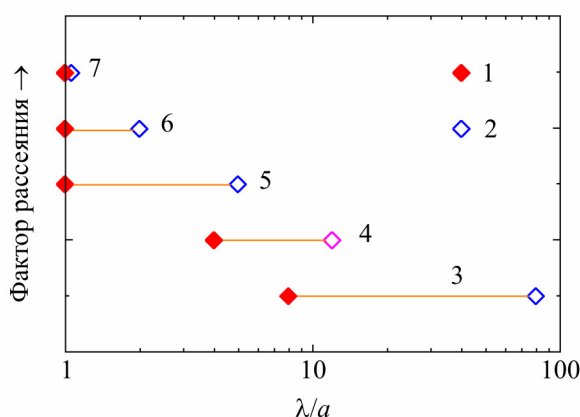


Рис. 1. Зависимость длины свободного пробега фононов  $\lambda_{ph}/a$  (1) и электронов  $\lambda_e/a$  (2) от фактора рассеяния (3 – 7). Образцы: 3 – твердые полупроводники; 4 – 7 – ТЭМ; 5, 6 – фаза ФСЭК; 7 – аморфные тела. Материалы: 4 – PbTe [1, 6]; 5 – PbTe/PbSeTe ( $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a$ ) [7]; 6 – TAGS ( $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2 - 3$ ) [6, 10]; 7 –  $Cu_{1.99}Se$  ( $1 \sim \lambda_{ph}/a \sim \lambda_e/a$ ) [11-13]. Температура,  $T$ , К: 5 – 300; 4 – 600; 6, 7 – 700.

## 1.2. $\lambda$ -диагностика НС ТЭМ

Для определения принадлежности образцов (табл. 1) к фазе ФСЭК (3) использован метод  $\lambda$ -диагностики ТЭМ, основанный на оценке величин  $\lambda_{ph}$  и  $\lambda_e$  по формулам (1) и (2) [16]. При оценках использовались данные оригинальных работ, а также справочные данные [20-21]. Для сплавов  $GeTe<Bi>$  и TAGS-90 параметры  $x$  рассчитывались в приближении равномерного распределения по образцу легирующих добавок, а для сплавов  $Cu_{1.99}Se$  – подвижной междоузельной меди ( $T > T_c = 700$  К) (табл. 1). Из табл. 1 видно, что для образцов  $PbTe/PbSeTe$  [7] и  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  [8] фаза ФСЭК (3) образуется уже при комнатной температуре, что подтверждается резким увеличением  $Z$  в 2 – 5 раз.<sup>1</sup> Образование фазы ФСЭК (3) отмечено также в легированных сплавах  $GeTe<Bi>$  и TAGS-90 [6] при температуре  $T = 750 – 800$  К, что сопровождалось увеличением  $Z$  в  $\sim 2$  раза по сравнению с  $GeTe$  (табл. 1). Близкими к образованию фазы ФСЭК были также образцы  $(PbTe)_{0.92}(PbS)_{0.08}$  [10] (рост  $Z^{650K}$  в  $\sim 1.6$  раз по сравнению с  $PbTe$ ) и  $GeBi_4Te_7$  [14] (рост  $Z^{300K}$  в  $\sim 1.6$  раз по сравнению с  $GeTe$ ) (табл. 1). Однако, в образцах  $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$  [5] и  $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$  [9] переход  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  оказался незавершенным, фазу ФСЭК получить не удалось, в результате величина  $Z$  возросла незначительно (табл. 1). Незавершенность перехода  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  в образце  $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$  [9] (табл. 1) связана с недостаточным диспергированием материала ( $x \sim 10^3$  нм). В то же время, образец  $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$  [5] (табл. 1), полученный из наночастиц необходимых размеров ( $x \sim 10$  нм), в процессе горячего прессования испытал рекристаллизацию с увеличением зерна (эффект «выталкивания» из нанобласти) ( $x = 10 \rightarrow 300$  нм) [16]. Кроме того, во всех НС ТЭМ (табл. 1) наблюдался также переход  $\lambda_e \rightarrow a$ , связанный с увеличением рассеяния электронов (дырок) при диспергировании образцов. В суперионном  $Cu_{1.99}Se$  оба перехода  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  и  $\lambda_e \rightarrow a$  полностью завершились ( $T = 700$  К), при этом образец становился квазиаморфным ( $\lambda_e \sim \lambda_{ph} \sim a$ ) (7, рис. 1) [11-13]. Данные  $\lambda$ -диагностики НС ТЭМ (табл. 1) позволяют определить основные механизмы, ответственные за изменение  $Z$  и  $W$ . Из табл. 1 видно, что образование фазы ФСЭК и рост  $Z$  НС ТЭМ происходит за счет уменьшения  $\kappa_L \sim \lambda_{ph}$  при переходе  $\lambda_{ph} \rightarrow a$ . При этом сопутствующий переход  $\lambda_e \rightarrow a$ , как правило, снижает  $W$  ТЭМ из-за уменьшения  $\sigma \sim \lambda_e$  (табл. 1). Исключение составляют образцы  $PbTe/PbSeTe$  [7] и TAGS-90 [6] (табл. 1), для которых наблюдался незначительный рост  $W$ , связанный с увеличением  $\alpha$  образцов. В случае НС [7] рост  $\alpha$  объяснялся дополнительным рассеянием носителей тока на «квантовых точках» ( $x = 10 – 16$  нм) [1], а для образца [6] – особенностями зонной структуры ТЭМ в переходной области  $1 < \lambda_e/a \sim 3$  [16].

## 1.3. Двухканальная зонная модель ТЭМ

Согласно [15, 16], зонная структура ТЭМ в переходной области  $1 < \lambda_e/a \sim 2 – 3$  существенно изменяется. При переходе  $\lambda_e \rightarrow a$  в ТЭМ в дополнении к «зонному» каналу проводимости ( $\lambda_e / a > 1$ ) (1, рис. 2) в зоне проводимости (валентной) образуется диффузионный канал проводимости (2), связанный с появлением группы носителей тока с низкой подвижностью, перемещающихся по узлам кристаллической решетки ( $\lambda_e/a = 1$ ) [15]. При дальнейшем увеличении рассеяния «зонные» носители тока исчезают, а «диффузионные» захватывают всю зону (стрелка, рис. 2). Модель (рис. 2) соответствует образцам  $p$ -типа проводимости и акустическому механизму рассеяния ( $r = 0$ ). При увеличении  $r > 1/2$  ситуация

<sup>1</sup> Согласно [5], результаты работ [7, 8] до настоящего времени не удалось воспроизвести ни в одной другой лаборатории мира, приборы на основе полученных НС также не созданы.

изменяется – «диффузионный» канал проводимости (2, рис. 2) образуется вблизи края зоны, а затем распространяется по зоне в область больших энергий [16].

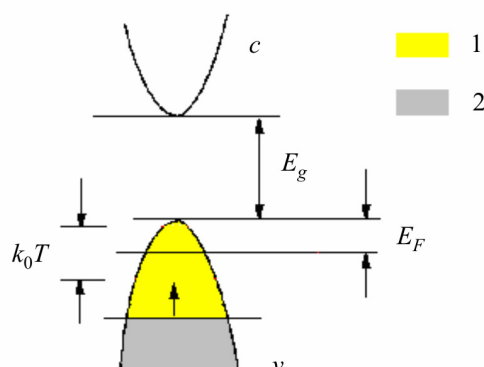


Рис. 2. Двухканальная зонная модель ТЭМ. Зоны:  $v$  – валентная;  $c$  – проводимости.

Каналы: 1 – «зонный» ( $\lambda_e > a$ ), 2 – «диффузионный» ( $\lambda_e = a$ ). Стрелкой показано направление сдвига границы каналов по шкале энергий с ростом рассеяния в образцах ( $p$ -тип проводимости,  $r = 0$ ) [15, 16].

В двухканальной модели (рис. 2) кинетические коэффициенты образцов с постоянной общей концентрацией носителей тока ( $p = p_1 + p_2 = \text{const}$ ) даются выражениями  $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$  и  $\alpha = \alpha_1 \cdot t_1 + \alpha_2 \cdot t_2$  (здесь  $t_i = \sigma_i / \sigma$  – числа переноса,  $\alpha_i$  и  $\sigma_i$  – парциальные термоЭДС и удельные электропроводности,  $i = 1, 2$  – номера каналов с «зонной» ( $\lambda_e > a$ ) и «диффузионной» ( $\lambda_e = a$ ) проводимостью соответственно) [16]. На рис. 3 приведены результаты расчетов относительного изменения термоэлектрической добротности  $Z$  (кривая 1), мощности  $W$  (кривая 2) и теплопроводности  $\kappa$  (кривая 3) образцов ТЭМ в области существования фазы ФСЭК. При расчетах использовались зонные параметры  $\mu_1/\mu_2 \sim \kappa_L/\kappa_e \sim 10$  и  $\kappa_L^{\text{крист}}/\kappa_L^{\text{ФСЭК}} = 3$  (здесь  $\mu_{1,2}$  – парциальные подвижности,  $\kappa_L$  и  $\kappa_e$  – решеточная и электронная составляющие теплопроводности), а также параметры рассеяния  $r = 0$  (акустическое рассеяние) и  $r = 1/2$  (рассеяние на нейтральных центрах) для «зонного» (1) и «диффузионного» (2) каналов проводимости соответственно (рис. 2) [16].

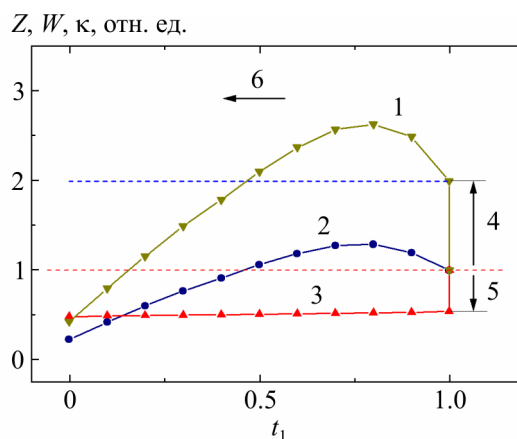


Рис. 3. Относительное изменение добротности  $Z$  (1), мощности  $W$  (2) и теплопроводности  $\kappa$  (3) при переходах  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  (4, 5) и  $\lambda_e \rightarrow a$  (6) в ТЭМ в зависимости от числа переноса зонных носителей тока  $t_1$  ( $T = \text{const}$ ).

Из рис. 3 следует, что в интервале  $1 < \lambda_e/a < 2 - 3$  величины  $Z$  и  $W$  ТЭМ могут возрастать одновременно (кривые 1 и 2). При  $t_1 \sim 0.8$  возможно максимальное повышение  $Z$  в 2.5 – 3 раза и  $W$  в 1.3 – 1.4 раза (кривые 1 и 2 рис. 3) за счет совместного действия переходов  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  и

$\lambda_e \rightarrow a$ . Возможность роста  $\alpha$  и  $W$  (3, рис. 3) в модели (рис. 2) связана с селекцией по энергии «зонных» и «диффузионных» носителей тока, участвующих в проводимости [16]. Ранее модель (рис. 2) использовалась для объяснения аномального роста  $Z$  и  $W$  сплавов  $GeTe$  и  $Cu_{1.99}Se$  при высокой температуре [15]. Согласно оценкам (рис. 3), двуканальная проводимость может быть ответственна также за одновременный рост  $Z$  и  $W$  при высокой температуре ( $T = 700 - 800$  К) в наноподобных структурах типа  $p$ -TAGS ( $(AgSbTe_2)_{1-x}(GeTe)_x$ ) ( $\lambda_e/a \sim 2$ ) (табл. 1) [6, 10], а также  $n, p$ -LAST- $m$  ( $AgPb_mSbTe_{2+m}, m = 18 - 22$ ) ( $ZT = 1.6 - 2.2$ ) [10].

## 2. Сравнение НС ТЭМ и кристаллических ТЭМ

### 2.1. $\lambda$ -диагностика кристаллических ТЭМ

Результаты  $\lambda$ -диагностики кристаллических ТЭМ приведены на рис. 4 (а – е). На рис. 4 а и 4 б показаны политермы  $\lambda_{ph}/a$  (а),  $\lambda_e/a$  (б) ( $T = T_{max}$ ) (кривые 3 и 4) в зависимости от  $E_g$  лучших низко-, средне- и высокотемпературных ТЭМ [1, 6, 10-13, 21, 22]. На рис. 4 в и 4 г приведены соответствующие политермы  $T_{max}$  (кривые 5 – 8), а также оптимальная концентрация носителей тока  $n^{opt}(p^{opt})$  (кривая 9) и энергия Ферми  $E_F$  ТЭМ (кривая 11). Из рис. 4 а и 4 б видно, что с ростом  $E_g$  и  $T_{max}$  в кристаллических ТЭМ происходят переходы  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  и  $\lambda_e \rightarrow a$ , изменяющие характеристики образцов. На рис. 4 в показано, как влияет переход  $\lambda_e \rightarrow a$  на величину  $T_{max}$  ТЭМ (кривые 7 и 8). Согласно рис. 4 в, вдали от перехода  $\lambda_e \rightarrow a$  ( $\lambda_e/a > 10$ ,  $E_g < 0.4$  эВ) ТЭМ ведут себя как обычные полупроводники с высокой подвижностью  $\mu$ , при этом значения  $T_{max}$  находятся в интервале  $5 < b < 10$  (5 – 8, рис. 4 в). Однако при  $E_g > 0.5 - 0.7$  эВ и  $\lambda_e/a < 2 - 3$  значения  $T_{max}$  выходят за границы интервала  $5 < b < 10$  (кривые 7 и 8, рис. 4 в). Эффект объясняется появлением в образцах «диффузионных» носителей тока с низкой подвижностью ( $\lambda_e = a$ ), что увеличивает относительный вклад неосновных носителей тока в развитие собственной проводимости в образцах ( $r = 0$ ) [15, 16]. При этом имеем  $T_{max}(p) < T_{max}(n)$  (кривые 7 и 8, рис. 4 в), поскольку обычно  $a = \mu_e/\mu_p > 1$  [11]. Переход  $\lambda_e \rightarrow a$  влияет также на политермы  $n^{opt}(p)^{opt}$ ,  $E_F = f(E_g)$  ТЭМ (рис. 4 г), где наблюдается снижение скорости роста  $n^{opt}(p)^{opt}$  (кривая 9) и даже небольшое уменьшение  $E_F \sim \frac{1}{2} k_0 T_{max}$  (кривая 11), связанное со снижением  $T_{max}$  в области  $\lambda_e \sim a$  (кривая 10). На рис. 4 д и 4 е показаны политермы добротности  $(ZT)_{max}$  (кривая 12) и мощности  $W = f(E_g)$  (кривая 15) кристаллических ТЭМ ( $T = T_{max}$ ). Кривая 12 (рис. 4 д) имеет протяженный максимум  $(ZT)_{max} \sim 1$  в интервале  $0.1$  эВ  $< E_g < 1.0$  эВ и спады в области малых и больших  $E_g$ . Согласно рис. 4 а и 4 е условие  $(ZT)_{max} \sim 1$  в интервале  $0.1$  эВ  $< E_g < 0.6$  эВ (кривая 12, рис. 4 д) поддерживается за счет компенсирующего действия переходов  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  и  $\lambda_e \rightarrow a$ , приводящих к одновременному снижению  $\kappa_L$  и  $W$  образцов.

При этом спад на кривой 12, рис. 4 д при  $E_g > 1.0$  эВ связан с завершением перехода  $\lambda_e \rightarrow a$  ( $\lambda_e/a = 1$ ), а спад при  $E_g < 0.1$  эВ – с требованиями термодинамики:  $\alpha, W \rightarrow 0$ , при  $T \rightarrow 0$ , [1, 4, 6]. Полученные результаты (рис. 4) показывают, что механизмы увеличения  $Z$  и  $W$  в НС и в кристаллических ТЭМ при высокой температуре имеют одну и ту же физическую природу. При этом различие характеристик НС ТЭМ и кристаллических ТЭМ при  $T = const$  связано с различными стадиями переходов  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  и  $\lambda_e \rightarrow a$  в образцах. Отсюда следует, что ожидаемые характеристики НС ТЭМ могут быть оценены исходя из свойств кристаллических ТЭМ путем экстраполяции  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  и  $\lambda_e \rightarrow a$ . Направления возможных изменений характеристик ТЭМ при переходе «кристалл  $\rightarrow$  ФСЭЖ» показано стрелками на рис. 4.

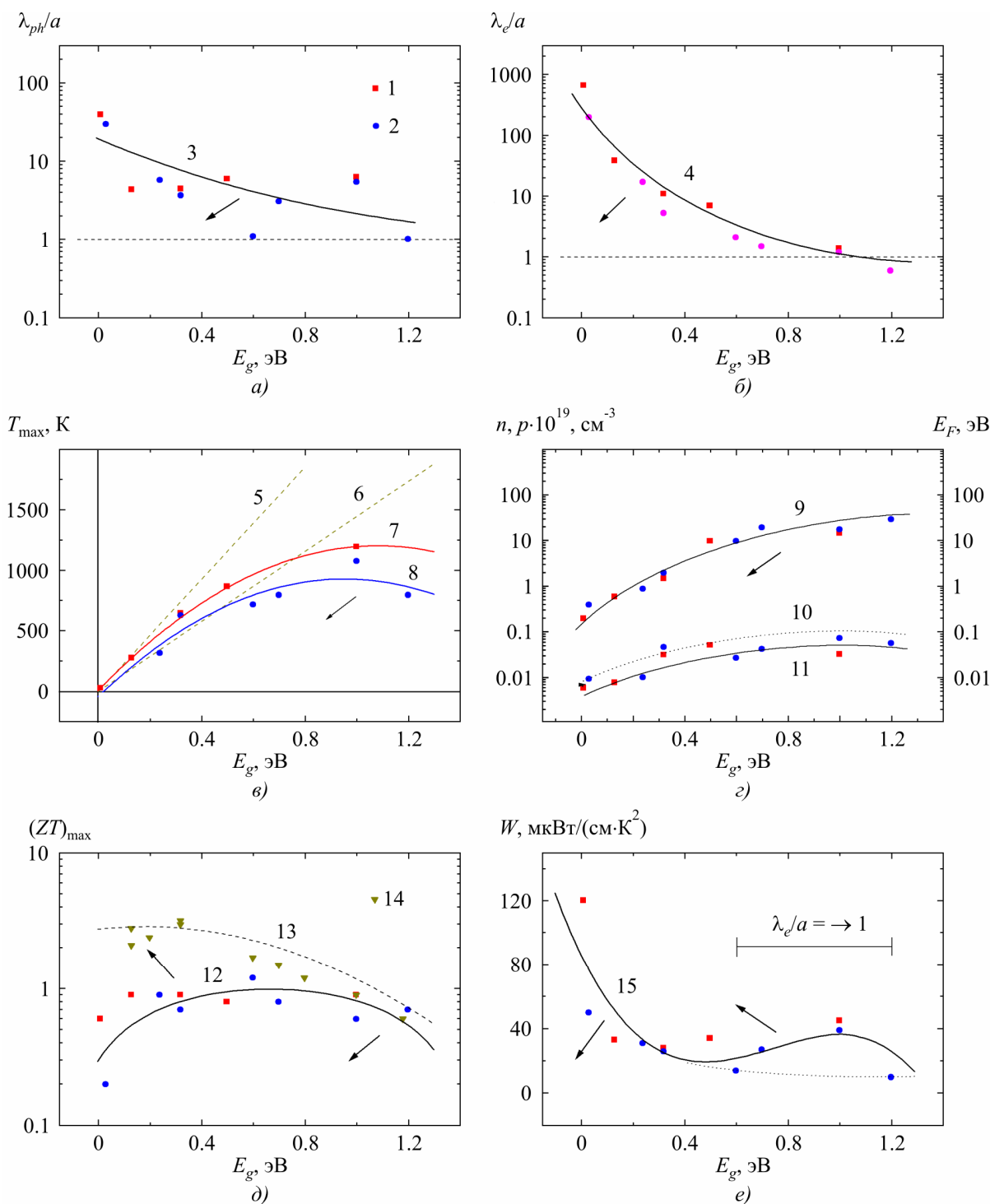


Рис. 4. Политермы  $\lambda_{ph}/a$  (а),  $\lambda_e/a$  (б),  $T_{max}$  (в),  $n^{onm}$  ( $p^{onm}$ ) и  $E_F$  (г)  $(ZT)_{max}$  (д) и  $W(T_{max})$  (е) в зависимости от ширины запрещенной зоны  $E_g$  ТЭМ ( $T = T_{max}$ ). Образцы: 1 – 12 – кристаллы [1, 6, 10 – 13, 20 – 22]; 13, 14 – НС [7, 8, 10, 22]. Материалы (в порядке возрастания  $E_g$ ): 1 – n-тип (BiSb,  $Bi_2Te_3$ , PbTe, CoSb<sub>3</sub>, SiGe); 2 – p-тип (BiSb <Sn>,  $Sb_2Te_3$ , PbTe, TAGS, GeTe, SiGe,  $Cu_{1.99}Se$ ). 1, 2, 14 – эксперимент; 5, 6, 10, 13 – расчет. Расчетные формулы: 5, 6 –  $E_g = bk_0T$  ( $b$ : 5 – 5; 6 – 10); 10 –  $E = k_0T_{max}$ ; 13 –  $y = (ZT_{max}(\text{кривая 12})) * (\lambda_{ph}/a)$ . Направления возможных изменений характеристик ТЭМ при образовании НС показано стрелками.



## 2.2. Переход «кристалл → ФСЭК»

Согласно данным на рис. 4, при условии  $E_g = \text{const}$ , переход «кристалл → ФСЭК» в ТЭМ приводит к уменьшению  $\lambda_{ph}$  и  $\lambda_e$ ,  $T_{\text{max}}$ ,  $n^{onm}$  ( $p^{onm}$ ),  $E_F$ , а также  $W$  (при  $E_g < 0.4$  эВ). При этом для любых значений  $E_g$  величина  $ZT$  увеличивается за счет уменьшения  $\kappa_L$  НС (кривые 12 → 13, рис. 4 д). Кривая 13, рис. 4 д дает верхний предел увеличения  $ZT$  образцов при переходе в фазу ФСЭК. Кривая 13, рис. 4 д была рассчитана для НС по формуле (1), исходя из кривой 12 для кристаллов при условии  $\lambda_{ph}/a = 1$  (рис. 4 д). Из рис. 4 д видно, что наибольшее увеличение  $ZT$  при переходе в фазу ФСЭК (до ~ 10) можно ожидать только при  $T_{\text{max}} < 600$  К и  $E_g < 0.4$  эВ (кривая 12 → 13). При  $T_{\text{max}} > 600$  К и  $E_g > 0.4$  эВ возможности увеличения  $ZT$  НС в фазе ФСЭК существенно снижаются (до ~ 1.5) (рис. 4 д).<sup>2</sup> Экспериментальные данные  $(ZT)_{\text{max}}$  НС ТЭМ (14, рис. 4 д), в целом, подтверждают полученное заключение. Дополнительным фактором роста  $(ZT)_{\text{max}}$  НС ТЭМ может быть также рост параметра мощности  $W$  при переходе  $\lambda_e/a \rightarrow 1$ , связанный со сдвигом особенности  $W$  в интервале  $1 < \lambda_e/a < 3$  в область малых  $E_g$  (рис. 4 е).

## 2.3. Одновременное увеличение $Z$ и $W$ ТЭМ

Основной проблемой использования НС ТЭМ в ТЭП является снижение в большинстве случаев параметра мощности  $W$  НС по сравнению с кристаллическими материалами (табл. 1) [1, 2]. Как известно, величина  $Z$  ТЭМ определяет максимальный перепад температур ТЭО и ТЭН –  $\Delta T_{\text{max}} = \frac{1}{2} Z T_1^2 = \frac{1}{2} Z((1 + 2T_0 Z)^{1/2} - 1)/Z^2$  и КПД ТЭП –  $\eta = \eta_c (M_0 - 1)/(M_0 + T_c/T_h)$  (режим максимального КПД), либо  $\eta = \eta_c/(2 + 4/ZT_h - \eta_c/2)$  (режим максимальной мощности) (здесь  $\eta_c = (T_0 + T_1)/T_1$  – фактор Карно;  $M = R/r$  – относительная электрическая нагрузка ТЭГ;  $R$  – электрическое сопротивление нагрузки;  $M_0 = (1 + Z \bar{T})^{1/2}$ ;  $\bar{T} = \frac{1}{2} (T_0 + T_1)$  – средняя температура) [1]. С другой стороны,  $W$  ТЭМ определяет максимальную холодопроизводительность ТЭО и ТЭН –  $Q_{\text{max}} = \Delta T_{\text{max}} \kappa S/l \sim \frac{1}{2} W T_1^2$ , а также максимальную полезную мощность ТЭГ  $W_{\text{max}} = W \Delta T^2/4 = WS/4l$  [1, 6]. В качестве примера на рис. 5 приведено относительное изменение перепада температур  $\Delta T/\Delta T_0$  ТЭО с различными  $Z$  и  $W$  в зависимости от холодопроизводительности  $Q/Q_0$ . Из рис. 5 видно, что при использовании НС ТЭМ с повышенными  $Z$  (кривые 2 – 4) в режиме нулевой тепловой нагрузки ( $Q = 0$ ) всегда можно ожидать роста  $\Delta T_{\text{max}}$  по сравнению с кристаллами (кривая 1). Однако при переходе к режиму максимальной мощности с возрастанием  $Q$  на рис. 5 появляется область (5), где характеристики НС уступают кристаллам. Отсюда следует, что для полноценного использования НС ТЭМ в ТЭП необходимо одновременное увеличение параметров  $Z$  и  $W$  (1 → 3, 4, рис. 5) [1, 10, 20]. Наибольшую эффективность для одновременного возрастания  $Z$  и  $W$  ТЭМ, показала оптимизация зонных параметров материалов:  $N$ ,  $E_F$  и ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Также возможно использование квантоворазмерных эффектов (сверхрешетки, квантовые ямы, проволоки и точки и др.), создание «резонансных» состояний, вблизи  $E_F$ , использование рассеяния на границах зерен, обеспечивающее «фильтрацию» носителей тока по энергиям (рост  $r$  и  $\alpha$ ) [1, 4, 6, 8, 10]. Согласно рис. 3, 4 для одновременного увеличения  $Z$  и  $W$  НС ТЭМ можно использовать также эффект «двухканальной» проводимости, действующий в ТЭМ в интервале  $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2 - 3$ . По необходимости дальнейшее увеличение  $Z$  и  $W$  ТЭМ возможно за счет использования квантовых эффектов в НС [1, 10, 20].

<sup>2</sup> Это заключение относится к усредненным значениям  $Z$  ТЭМ. Например, в сплавах  $SiGe$ , где  $\lambda_{ph}/a \sim 8$  (рис. 4 а), существуют значительные дополнительные резервы роста  $Z$  [1].

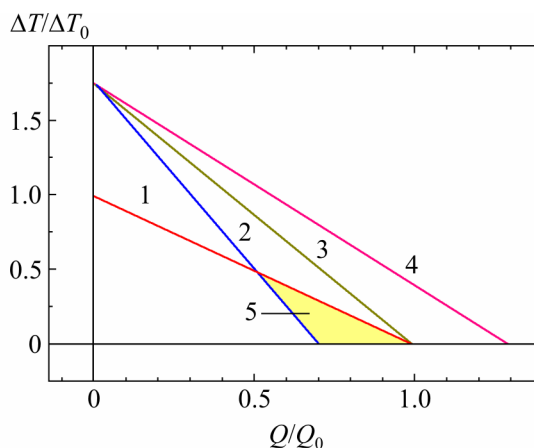


Рис. 5. Относительное изменение перепада температур  $\Delta T/\Delta T_0$  (1 – 4) в зависимости от холодопроизводительности  $Q/Q_0$  ТЭО. Материалы: 1 – кристаллы ( $\Delta T/\Delta T_0 = Q/Q_0 = 1$ ); 2 – 4 – НС.  $Z_{НС}/Z_{КР} = 3$ ;  $W_{НС}/W_{КР}$ : 2 – 0.7; 3 – 1; 4 – 1.3. 5 – область, где характеристики НС (2) уступают кристаллам (1).

### 3. Другие проблемы использования НС ТЭМ

#### 3.1. Неустойчивость НС ТЭМ

Различные виды неустойчивости НС ТЭМ непосредственно связаны с неустойчивостью наночастиц их образующих, которые обладают повышенной поверхностной энергией [1, 2, 23]. Поэтому, в процессе компактирования таких наночастиц при получении объемных материалов наблюдается рекристаллизация зерен, сопровождающаяся ростом их размеров на несколько порядков («эффект выталкивания» из нанобласти) (табл. 1) [5]. Однако в ряде случаев эффект «выталкивания» удается побороть, например, путем использования метода плазменного спекания частиц, сопровождающегося образованием вторичной субструктуры зерен [1, 10, 22]. Однако основным видом неустойчивости является диффузионная неустойчивость НС ТЭМ, проявляющаяся при повышении температуры  $T > T_T \sim 0.4 - 0.6 T_m \sim 400 - 700$  К (здесь  $T_T$  и  $T_m$  – температуры Таммана и плавления материалов соответственно) [22]. На рис. 6 приведены температуры плавления  $T_m$  (1),  $T_{max}$  (2) и Таммана  $T_T = 0.6 T_m$  (3) кристаллических ТЭМ в зависимости от ширины запрещенной зоны  $E_g$  образцов.

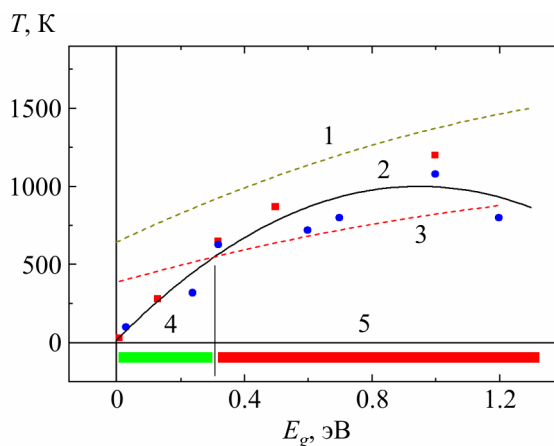


Рис. 6. Температуры плавления  $T_m$  (1),  $T_{max}$  (2) и Таммана  $T_T = 0.6 T_m$  (3) кристаллических ТЭМ в зависимости от ширины запрещенной зоны  $E_g$ . 4 и 5 – интервалы устойчивости и неустойчивости НС при  $T = T_{max}$ . Образцы: – см. подпись к рис. 4.

Из рис. 6 видно, что при  $T_{\max} > 500 - 600$  К и  $E_g > 0.3$  эВ НС ТЭМ оказываются неустойчивыми при температуре  $T \sim T_{\max}$  (интервал 5). Устойчивыми при температуре  $T_{\max}$  остаются только сплавы с  $T_{\max} < 500$  К и  $E_g < 0.3$  (интервал 4), что существенно ограничивает перспективы использования НС в области высоких температур. Этот вывод в полной мере относится к «искусственным» НС ТЭМ и в меньшей степени – к НС ТЭМ, полученным при распаде пересыщенных твердых растворов (табл. 1). Еще меньше этот вывод касается естественных сверхрешеток ТЭМ, полученных кристаллизацией из расплава [1], а также сильно разупорядоченных наноподобных структур типа  $Ge_{1-x}Te$ , TAGS, LAST и  $Cu_{2-x}Se$  (табл. 1). С диффузионной неустойчивостью непосредственно связана также химическая неустойчивость НС ТЭМ, определяемая высокой скоростью диффузии реагентов по границам зерен. Для борьбы с химической неустойчивостью НС ТЭМ успешно используются различные технические методы [1, 22].

### 3.2. Изменение параметров оптимизации материалов

Переход «кристалл  $\rightarrow$  НС» уменьшает величины  $T_{\max}$ ,  $n^{opt}$  ( $p^{opt}$ ), а в ряде случаев и  $E_F$  образцов (рис. 4). Это вызывает необходимость изменения правил оптимизации НС ТЭМ по сравнению с кристаллами. На рис. 7 приведены диаграммы Берхгольца, качественно объясняющие различия в оптимальной концентрации носителей тока в кристаллах и НС [3]. Видно, что при условии  $\alpha \sim \alpha$  (крист)  $\sim \alpha$  (НС)  $\sim const$  (табл. 1), оптимальная концентрация носителей тока  $n_{opt}$  НС будет уменьшаться, причем известное рассогласование между  $n_{opt}$  для  $Z$  и  $W$  увеличится ( $\Delta_1 > \Delta_2$ ).

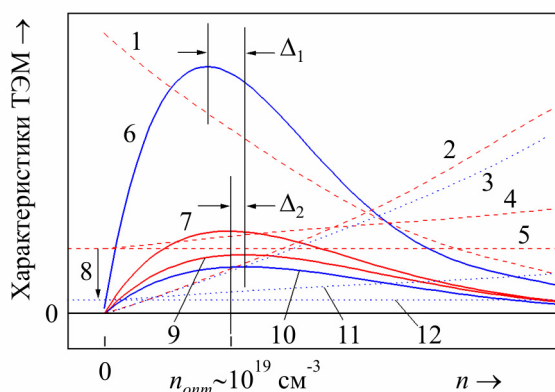


Рис. 7. Диаграммы Берхгольца ТЭМ. 1, 2, 4, 5, 7, 9 – кристаллы; 1, 3, 6, 10, 11, 12 – НС ( $T = 300$  К). Характеристики: 1 –  $\alpha \sim \alpha$  (кристалл)  $\sim \alpha$  (НС)  $\sim const$ ; 2, 3 –  $\sigma$ ; 4, 11 –  $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$ ; 5, 12 –  $\kappa_L$ ; 6, 7 –  $Z$ ; 9, 10 –  $W$ . Рассогласование по  $n_{opt}$  между  $Z$  и  $W$ :  $\Delta_1$  – НС;  $\Delta_2$  – кристаллы. 8 – переход  $\lambda_{ph} \rightarrow a$ .

Рассогласование  $\Delta_1 > \Delta_2$  может привести к необходимости разработки НС ТЭМ с различными параметрами применительно к режимам максимального КПД и максимальной мощности ТЭП.

### 3.3. Контактные явления и экономия материалов

Переход «кристалл  $\rightarrow$  НС» сопровождается ростом теплового ( $r^T = \kappa^{-1}$ ) и электрического сопротивлений ( $\rho = \sigma^{-1}$ ) образцов. В результате использование НС ТЭМ в ТЭП сопровождается ростом переходных контактных тепловых и электрических сопротивлений термопар, что может приводить к необходимости увеличения длины ветвей и снижению КПД приборов [1, 6].

Однако в [23] было показано, что для случая автомобильных ТЭГ, использующих газообразные теплоносители [6], вклад контактных сопротивлений НС ТЭМ может полагаться несущественным по сравнению с паразитными сопротивлениями теплообменников. В этом случае использование НС ТЭМ может приводить к одновременному повышению КПД ТЭП и существенной экономии дорогостоящих ТЭМ (до 3 раз и более) [24]. Однако в случае ТЭП, использующих жидкие и твердые теплоносители, вклад контактных сопротивлений НС в КПД ТЭП может оказаться существенным, что следует учитывать при разработке приборов [6].

## Заключение

Исследование НС ТЭМ является новым, перспективным направлением современного материаловедения [1, 2].

В настоящей работе проведен всесторонний анализ характеристик НС ТЭМ и определены механизмы повышения их термоэлектрической добротности  $Z$  и мощности  $W$ . Показано, что в основе роста параметра  $Z$  НС лежит переход ТЭМ в фазу «фононное стекло – электронный кристалл» (ФСЭК). Возможность образования фазы ФСЭК в образцах ( $a = \lambda_{ph} < \lambda_e$ ) связана в работе с близостью ТЭМ к переходам  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  и  $\lambda_e \rightarrow a$  ( $a$  – межатомное расстояние,  $\lambda_{ph}$  и  $\lambda_e$  – средняя длина свободного пробега фононов и электронов). Для определения степени близости к фазе ФСЭК в работе развит метод  $\lambda$ -диагностики ТЭМ, основанный на оценке величин  $\lambda_{ph}$  и  $\lambda_e$  в образцах [16]. Применение  $\lambda$ -диагностики позволило установить, что рост  $Z$  и  $W$  НС ТЭМ, а также кристаллов ТЭМ при высокой температуре определяются одними и теми же механизмами. Этот результат позволил оценить теоретические пределы повышения параметров  $Z$  и  $W$  НС ТЭМ в различных интервалах температур. Оценки показали, что наибольший рост  $Z$  НС ТЭМ возможен при комнатной и более низких температурах, а с ростом температуры возможности роста  $Z$  НС ТЭМ снижаются. Применение  $\lambda$ -диагностики позволило определить также механизмы, ответственные за рост  $Z$  и  $W$  НС ТЭМ. Показано, что образование фазы ФСЭК и рост  $Z$  НС ТЭМ происходит за счет уменьшения  $\kappa_L \sim \lambda_{ph}$  при переходе  $\lambda_{ph} \rightarrow a$ . При этом сопутствующий переход  $\lambda_e \rightarrow a$ , как правило, снижает  $W$  ТЭМ из-за уменьшения  $\sigma \sim \lambda_e$ . Поскольку снижение  $W$  затрудняет использование НС ТЭМ в силовых ТЭП, требуется дополнительное увеличение  $\alpha$  и  $W$  НС ТЭМ различными методами. В настоящей работе для этого предложено использовать эффект двуканальной проводимости, обеспечивающий одновременный рост  $Z$  и  $W$  в интервале  $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2 - 3$ .

В работе рассмотрены также некоторые отрицательные характеристики НС ТЭМ, препятствующие их широкому использованию в ТЭП. В частности, определены интервалы диффузионной неустойчивости НС при высоких температурах. Показано, что в настоящее время «безопасный» интервал использования «искусственных» НС ТЭМ, видимо, ограничивается температурами, близкими к комнатной и ниже. Можно думать, что указанные недостатки НС ТЭМ могут быть преодолены, а устойчивость образцов при высоких температурах увеличена, с помощью различных технических методов. Однако, поскольку в настоящее время указанные проблемы не решены, наиболее перспективными для использования при высоких температурах пока представляются только «естественные» НС типа природных сверхрешеток на основе многокомпонентных систем.<sup>3</sup> Также большой интерес

---

<sup>3</sup> К «естественным» НС принадлежат также слоистые кристаллы типа  $Bi_2Te_3$ , период идентичности которых  $x \sim 3$  нм оказывается несколько меньше оптимального для ТЭМ ( $x \sim 10 - 40$  нм) [1, 2].

представляют «естественные» наноразмерные структуры типа  $GeTe$ , TAGS и LAST на основе сильно разупорядоченных фаз, уже доказавшие свою надежность бесперебойной работой на космических объектах в течение 10 лет и более [1, 6, 10].

## Литература

1. G.S. Nolas, J. Sharp, and H.J. Goldsmid, *Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments* (Berlin: Springer, 2001), 293 p.
2. G. Slack, *New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling*, CRC Handbook of Thermoelectrics, Ed.: D.M. Rowe (N.Y.: Boca Raton, 1995), P. 407 – 440.
3. Биркхольц У. Термоэлектрические элементы // В сб: Аморфные и поликристаллические полупроводники. Под ред. В. Хейванга. Пер. с нем. – М.: Мир. 1987. – С. 47 – 74.
4. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Л.И. Анатычук – Киев: Наукова думка, 1979. – 768 с.
5. Механизмы увеличения термоэлектрической эффективности в объемных наноструктурных поликристаллах / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная-Северин, И.А. Драбкин [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 1. – С. 14 – 19.
6. Термоэлектрические генераторы. / А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский – М.: Атомиздат, 1976. – 320 с.
7. T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, and B.E. LaForge, Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, *Science* 297, 2229 (2002).
8. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit, *Nature* 413 (6856), 597 – 602 (2001).
9. Материалы на основе твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ , полученные с использованием метода спинингования / Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина [и др.] // Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.В. Ведерникова, Л.Н. Лукьяновой. – СПб: ПИЯФ РАН. – 2010. – С. 88 – 93.
10. J. Sootsman, D.Y. Chung, and M.G. Kanatzidis, New and Old Concept in Thermoelectric Materials *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 8616 – 8639 (2009).
11. Восканян А.А. Влияние характера теплового поля на электрические свойства селенида меди / А.А. Восканян, П.Н. Инглизьян, Я.М. Шевченко, Т.Б. Шамова // ФТП. – 1980. – Т. 14, № 4. – С. 804 – 806.
12. Коржуев М.А. Электрофизические свойства суперионного  $Cu_{2-x}Se$  / М.А. Коржуев, В.Ф. Банкаина, Б.Ф. Грузинов, Г.С. Бушмарина // ФТП. – 1989. – Т. 23, № 9. – С. 1545 – 1551.
13. Коржуев М.А. Электрофизические свойства сплавов  $Cu_{2-x}Se$ , легированных электроактивными добавками / М.А. Коржуев, В.Ф. Банкаина, Б.А. Ефимова, Н.Н. Филипович // ФТП. – 1990. – Т. 24, № 5. – С. 805 – 812.
14. Термоэлектрические материалы на основе слоистых соединений в халькогенидных системах с гомологическими рядами / В.С. Земсков, Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский [и др.] // Термоэлектричество. – 2010. – № 5. – С. 18 – 33.
15. Коржуев М.А. Использование двуканальной модели проводимости для описания кинетических коэффициентов кристаллов типа  $Ge_{1-x}Te$  и  $Cu_{2-x}Se$  в области высоких температур / М.А. Коржуев, А.В. Лаптев, В.Ф. Дегтярев // Термоэлектрики и их применения. – СПб.: НИЯФ, 2002. – С. 133 – 138.
16. Коржуев М.А. Влияние средней длины свободного пробега фононов и электронов на

- параметры добротности  $Z$  и мощности  $W$  термоэлектрических нано-структур // Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.И. Федорова, Л.Н. Лукьяновой. – СПб.: ПИЯФ РАН, 2012. – С. 99 – 105.
17. Коржуев М.А. Сопутствующие эффекты в высокоэффективных термоэлектрических материалах / М.А. Коржуев // Высокочистые вещества. – 1996. – № 2. – С. 74 – 89.
  18. M.A. Korzhuev, Symmetry Analysis of Thermoelectric Energy Converters with Inhomogeneous Legs, *JEMS* 39 (9), 1381 – 1385 (2010).
  19. Коржуев М.А. Эффект Холла в термоэлектрических материалах типа  $Ge_{1-x}Te$  и  $Cu_{2-x}Se$  в области  $\lambda \rightarrow a$  / М.А. Коржуев // ФТТ. – 1993. – Т. 35, № 11. – С. 3043 – 3052.
  20. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник / [под ред. Новоселовой А.В.] – М.: Наука. 1979. – 340 с.
  21. N.N. Kiseleva, V.A. Dudarev, and M.A. Korzhuev, The Bandgap of Solids (Semiconductors, Dielectrics, Semimetals). Determination of the Bandgap of Inorganic Substances-Semiconductors, *Datebase «Bandgap» b.g.imet-db.ru/about database.asp*. 2007.
  22. Кадзикава Т. Успехи в области термоэлектрической технологии генерирования электроэнергии в Японии / Т. Кадзикава // Термоэлектричество. – 2011. – № 3. – С. 5 – 19.
  23. Мейер К. Физико-химическая кристаллография: [пер. с нем.] / К. Мейер – М.: Металлургия. 1972. – 480 с.
  24. Коржуев М.А. Некоторые «узкие места» автомобильных термоэлектрических генераторов и поиск новых материалов для их устранения / М.А. Коржуев, Ю.В. Гранаткина // Термоэлектричество. – 2012. – № 1. – С. 81 – 94.

Поступила в редакцию 22.04.2013.